

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10067600 A

(43) Date of publication of application: 10.03.98

(51) Int. Cl

C30B 29/36

C30B 23/00

C30B 33/00

(21) Application number: 08223986

(22) Date of filing: 26.08.96

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

(72) Inventor: OTANI NOBORU

ONOE KOZO

KATSUNO MASAKAZU

YASHIRO HIROKATSU

GANETANI MASATOSHI

(54) SINGLE CRYSTAL SILICON CARBIDE INGOT
AND ITS PRODUCTION

is $\geq 1 \times 10^{17}$ atoms/cm³ and ≤ 0.5 time based on that of buffer layer is grown.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a good-quality and large-scale single crystal ingot by growing a buffer crystal layer at growth initial period and then growing a crystal which becomes a desired body to prepare ingot.

SOLUTION: In this method for producing silicon carbide single crystal using a seed crystal by sublimation method, (a) when 6H type crystal is prepared, growth of silicon carbide single crystal to which nitrogen is added in an amount of 1×10^{17} to 8×10^{17} atoms/cm³ is carried out as buffer crystal and addition of nitrogen is carried out thereon so as to become desired carrier concentration and 6H type single crystal having a growing layer in which nitrogen addition amount is ≥ 1.5 times based on that of buffer layer and $\leq 6 \times 10^{20}$ atoms/cm³ is grown thereon or (b) when 4H type crystal is prepared, growth of silicon carbide single crystal is carried out as a buffer crystal while adding nitrogen in an amount of 3×10^{18} to 6×10^{20} atoms/cm³ and addition of nitrogen is carried out thereon so as to become desired carrier concentration and 4H type crystal having growing layer in which addition amount of nitrogen

(a)



本体となる6H型炭化ケイ素単結晶層
(密度濃度: バッファーレイアの1.5倍~6×10²⁰cm⁻³)
6H型バッファーレイア (密度濃度: 1×10¹⁷~8×10¹⁷cm⁻³)
被覆品

(b)



本体となる4H型炭化ケイ素単結晶層
(密度濃度: 1×10¹⁷cm⁻³~バッファーレイアの0.5倍)
4H型バッファーレイア (密度濃度: 3×10¹⁸~6×10²⁰cm⁻³)
被覆品

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-67600

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/36			C 30 B 29/36	A
23/00			23/00	
33/00			33/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-223986

(22)出願日 平成8年(1996)8月26日

(71)出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(72)発明者 大谷 昇
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(72)発明者 尾上 浩三
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(72)発明者 勝野 正和
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単結晶炭化珪素インゴット及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 6H型あるいは4H型の単一結晶多形の炭化珪素単結晶インゴット及びウェハを歩留り良く作製する。

【解決手段】 炭化珪素単結晶インゴットの成長初期に結晶多形を決定するためのバッファーリングを成長した後に、本体となる所望の不純物濃度の結晶を成長して炭化珪素単結晶インゴットを作製する。6H型の結晶を作製する場合には、バッファー層として $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17}$ atoms/cm³ の窒素原子を添加した結晶の成長を行い、4H型の結晶を作製する場合には、バッファー層として $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{20}$ atoms/cm³ の窒素原子を添加し結晶多形を決定し、かかる後に所望不純物濃度の結晶の成長を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 昇華法による種結晶を用いた炭化珪素単結晶インゴットにおいて、種結晶基板と、該基板上に形成された窒素添加量が $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17}$ atoms/cm³ の結晶多形が6H型のバッファー層と、該バッファー層上に形成された、結晶多形が6H型で窒素添加量が、バッファー層の1.5倍以上でかつ 6×10^{20} atoms/cm³ 以下の成長層を有することを特徴とする炭化珪素単結晶インゴット。

【請求項2】 昇華法による種結晶を用いた炭化珪素単結晶インゴットにおいて、種結晶基板と、該基板上に形成された窒素添加量が $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{20}$ atoms/cm³ の結晶多形が4H型のバッファー層と、該バッファー層上に形成された、結晶多形が4H型で窒素添加量が、バッファー層の0.5倍以下でかつ 1×10^{17} atoms/cm³ 以上の成長層を有することを特徴とする炭化珪素単結晶インゴット。

【請求項3】 昇華法による種結晶を用いた炭化珪素単結晶の製造方法において、窒素原子添加量を $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17}$ atoms/cm³ とし結晶多形が6H型のバッファー層、または該添加量を $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{20}$ atoms/cm³ とし結晶多形が4H型のバッファー層を形成し、しかるのちに、結晶多形がバッファー層と同一で、窒素添加量を所望のキャリア濃度となるよう添加、成長させたことを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は炭化珪素単結晶インゴットの製造方法に関する。特に、光デバイスや電子デバイス用の基板ウエハを作製するための、良質で大型の単結晶インゴットの成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭化珪素(SiC)は耐熱性及び機械的強度に優れ、物理的、化学的に安定なことから、耐環境性半導体材料として注目されている。また近年、青色から紫外にかけての短波長光デバイス、高周波高耐圧電子デバイス等の基板ウエハとして炭化珪素単結晶ウエハの需要が高まっている。

【0003】 炭化珪素基板ウエハを用いて発光デバイス、電力デバイスなどを作製する場合に、ウエハは良質、均一でなければならず、且つ大口径のウエハが必要である。大口径炭化珪素単結晶基板ウエハの作製方法として、1981年にTairovらは種結晶を用いた昇華再結晶法を考案した (Yu.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, Journal of Crystal Growth vol. 52 (1981) pp. 146-150)。

種結晶を用いた昇華再結晶法の原理を図1を用いて説明する。種結晶となる炭化珪素単結晶と原料となる炭化珪素粉末は坩堝(通常黒鉛)の中に収納され、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中(1~100Torr)、摂氏2000~2400度に加熱される。この際、原料粉末に比べ種結晶

がやや低温になるように温度勾配が設定される。原料は昇華後、濃度勾配(温度勾配により形成される)により種結晶方向へ拡散、輸送される。単結晶成長は、種結晶に到着した原料ガスが種結晶上で再結晶化することにより実現される。この際、結晶のキャリア濃度は、不活性ガスからなる雰囲気中に不純物ガスを添加する、あるいは炭化珪素原料粉末中に不純物元素あるいはその化合物を混合することにより、制御可能である。炭化珪素単結晶中の置換型不純物として代表的なものに、窒素(n型)、ホウ素、アルミニウム(p型)がある。結晶のキャリア濃度すなわち不純物濃度は、結晶が使用されるデバイスにより異なる値に制御される。例えば代表的なn型不純物である窒素の結晶中濃度は、電力デバイス等に使用される場合は低抵抗率が得られるよう 1×10^9 atoms/cm³ から 6×10^{20} atoms/cm³ 程度に制御され、また発光ダイオード等に使用される場合は高い光透過率が得られるよう 1×10^{17} atoms/cm³ から 1×10^{18} atoms/cm³ 程度に制御される。すなわち、種結晶を用いた昇華再結晶法により製造された炭化珪素単結晶中の窒素濃度

10 は、従来 $1 \times 10^{17} \sim 6 \times 10^{20}$ atoms/cm³ の範囲でその使用目的に応じて制御されていた。ここで、下限値は原料及び成長炉の残留窒素により決定されており、また上限値は炭化珪素単結晶の窒素原子固溶限界により決定されている。

【0004】 この方法により大口径の炭化珪素単結晶インゴットの作製が可能になったが、実際に良質で均質な大口径インゴットを得ることは容易ではなかった。その大きな要因に結晶多形(ポリタイプ)の混在がある。炭化珪素においては、原子の積層順序の異なる結晶多形が数多く存在し、複数の結晶多形が同一インゴット内に意図せず混在して成長する。多形により結晶の物理的・電気的特性が大きく異なるために、結晶多形の混在はデバイスの性能、歩留り等を著しく低下させる。このように单一結晶多形の炭化珪素単結晶インゴットを作製することは、デバイス応用の観点からは必須の条件であるにもかかわらず、従来方法ではそのような单一結晶多形の大口径炭化珪素単結晶を作製することは極めて困難であった。

【0005】 単一結晶多形インゴット実現のために、現在までに幾つかの方法が考案されている。まず、M. Kanaya et al., Applied Physics Letters, vol. 58 (1988) pp. 56-58 に示されているように、種結晶基板の温度、種結晶と原料の温度差、雰囲気圧力等の成長条件を最適化することで、6H型と4H型の作り分けがある程度の確率で可能であった。

【0006】 また、A. Ito et al., Applied Physics Letters vol. 65 (1994) pp. 1400-1402 に開示されているように、Sc, Ceなどの希土類金属を添加することで4H型の結晶核発生が促進できた。さらに特開平7-330493に記載されているように、窒素を炭化珪素単結晶に高濃度

($3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上)に添加することにより、4H型の炭化珪素単結晶の成長が可能であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のKanayaらの手法を用いても、6H型と4H型の結晶多形の作り分けは完全ではなく、インゴットからウエハを切り出した際に、ウエハ面内で結晶多形の混在がしばしば起こる。これに比べ、不純物を添加する方法は、結晶多形制御の観点からは効果が大きい。しかしながら、上記のIto らの方法のように重金属不純物を結晶に添加することはデバイス作製の観点から大変好ましくない。さらに、特開平7-330493に記載されている方法では、結晶中の不純物種、結晶の導電型 (n型あるいはp型)、さらにキャリア濃度等のデバイス作製上重要な特性に大きな制限を受けることになり、やはり問題がある。例えば特開平7-330493に記載されている方法では、n型不純物である窒素濃度が極めて高いために、p型の4H型炭化珪素単結晶を得ることは不可能である。

【0008】このように、デバイス作製に適した方法で、導電型あるいはキャリア濃度等の諸特性に制限なく、ウエハ面内で单一の結晶多形を有する大口径の炭化珪素単結晶インゴットを作製することは困難であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明では、種結晶を用いた昇華再結晶法による炭化珪素単結晶インゴットの製造において、成長初期にバッファー結晶層を育成した後に所望の本体となる結晶を育成してインゴットを作製することで、上記課題を解決する。

【0010】6H型の結晶を作製する場合には、バッファー結晶として窒素を $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 添加した炭化珪素単結晶の成長を行い、さらにその上に、所望のキャリア濃度となるように窒素添加を行い、6H型の結晶を成長する。

【0011】4H型の結晶を作製する場合には、バッファー結晶として窒素を $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 添加した炭化珪素単結晶の成長を行い、さらにその上に、所望のキャリア濃度となるように窒素添加を行い、4H型の結晶を成長する。

【0012】本発明による炭化珪素単結晶インゴットを図2に模式的に示した。図2(a)は、6Hの炭化珪素単結晶インゴットで、種結晶上に窒素添加量が $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の結晶多形が6H型のバッファー層と、さらにその上に、結晶多形が6H型で窒素添加量が、バッファー層の1.5倍以上でかつ $6 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の炭化珪素単結晶層が形成されている。図2(b)は、4Hの炭化珪素単結晶インゴットで、種結晶上に窒素添加量が $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ の結晶多形が4H型のバッファー層と、さらにその上に、結晶多形が4H型で窒素添加量が、バッファー層の0.5倍以下でかつ $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の炭化珪素単結晶層が形成されてい

る。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明では、種結晶を用いた昇華再結晶法による炭化珪素単結晶の成長において、窒素を $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 添加した場合に6H型の炭化珪素結晶核が形成され易く、窒素を $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 添加した場合には4H型の炭化珪素結晶核が形成され易いこと、及び結晶成長の中盤から後半にかけて、ステップフロー成長様式により炭化珪素単結晶が成長することを利用する。上記の二つの効果は、本発明者らが初めて見出したものである。特開平7-330493に記載されている方法では、高濃度 ($3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上) に窒素原子を添加すると4H型の炭化珪素結晶核が形成され易いことが示されているが、窒素量を $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に抑えた場合には6H型の炭化珪素結晶核が形成され易いことは開示されていない。

【0014】まず、種結晶を用いた炭化珪素単結晶成長における結晶の成長様式について述べる。種結晶を用いた炭化珪素単結晶成長においては、その結晶成長様式

20 は、成長初期においては核発生様式が、成長中期から後期にかけてはステップフロー様式が支配的であることを本発明者らは見出した。これらの結晶成長様式を図3を用いて説明する。核発生成長様式では、結晶成長表面に到達した結晶構成原子あるいは分子が、表面で2次元的あるいは3次元的結晶核を形成し、その結晶核が拡大、合体を繰り返していくことにより結晶成長が進行する (図3(a))。一方、ステップフロー成長様式では、結晶成長表面に到達した結晶構成原子あるいは分子が、表面に存在する結晶ステップに取り込まれていくことにより結晶の成長が進行していく (図3(b))。種結晶を用いた昇華再結晶法による炭化珪素の単結晶成長においては、成長初期の段階では結晶表面に充分な密度のステップが存在せず (種結晶が平板状のため)、また結晶核形成を促進する不純物等が多く存在するため、成長様式は核発生様式になる。一方、成長の中期から後期にかけては、ステップの密度が高くなり (結晶成長表面が平板状でなくなるため)、また結晶核発生を促進する不純物も大幅に減っているためにステップフロー成長様式が支配的になる。

40 【0015】次に、それぞれの成長様式において、成長結晶の結晶多形がどのように決定されるかについて述べる。まず、核発生成長様式においては、6H型、4H型、いずれの結晶多形も、下地結晶の結晶多形に拘らず発生し、どちらの多形の結晶核が発生し易いかは、成長表面の極性、成長条件 (過飽和度、温度等)、不純物の存在等に大きく依存する。一方、ステップフロー成長様式においては、結晶構成原子あるいは分子がステップに取り込まれながら成長するため、下地結晶の情報である原子の積層構造、すなわち結晶多形は成長結晶に完全に引き継がれる。よって、この成長様式が実現されれば、面極

性、成長の過飽和度、温度等、あるいは不純物の存在等に全く依らず、成長結晶の多形は下地結晶のそれと完全に同じものになる。すなわち、下地結晶の結晶多形情報が成長結晶に完全に転写される。

【0016】本発明では、成長結晶の多形が、成長初期において核発生成長様式により決定され、その後成長中盤から後半にかけてはステップフロー成長様式により保存されることを利用する。すなわち、まず成長初期において、窒素不純物の効果により形成される結晶核の多形を6H型あるいは4H型に制御する。この際、本発明者らが見出した、窒素を $1 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17}$ atoms/cm³ 添加した場合に6H型の結晶核が発生しやすく、窒素を $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{20}$ atoms/cm³ 添加した場合には4H型の結晶核が発生し易いという効果を利用する。その後、成長中期から後期にかけては、成長初期に制御した結晶多形を、ステップフロー成長様式により保持する。この際、結晶の導電型、キャリア濃度等、デバイス作製に重要な諸特性は全く任意に設定できる。このようにすれば、結晶の不純物種、導電型、キャリア濃度等の諸特性に制限を受けることなく、再現性良く所望の結晶多形の大口径炭化珪素単結晶インゴットを成長できる。

【0017】不純物を添加することは、通常は結晶の導電型、キャリア濃度を制御する目的でなされている。また、特開平7-330493では、不純物添加により結晶多形を制御している。本発明では、核発生成長様式が支配的な成長初期には、結晶多形を制御する目的で、またステップフロー成長様式が支配的な成長中期、後期には、結晶の導電型、キャリア濃度を制御する目的で不純物添加が行われている。また、従来の成長法では、本発明のように一つのインゴットを成長する過程で不純物添加量を意図的に変化させることは行われていなかった。従来法では、意図せざる要因により、不純物濃度はインゴット中でばらつくが、その値は最大でも±50%である。

【0018】バッファー層の厚さは、ステップフロー成長様式が支配的になるのに要する厚さで決まる。これは、成長条件を整えれば数μm程度で良いが、実用上は2~3mm程度が適当である。また、バッファー層を成長する装置は、成長中断に伴う汚染等の観点から、本体結晶を成長する装置と同一であることが実用上望ましいが、必ずしも同一である必要はない。種結晶は、6H型のインゴットを製造する場合には、6H型の单一多形の単結晶が、また4H型のインゴットを製造する場合には、4H型の单一多形の単結晶が望ましいが、他の結晶多形が混在していても構わない。さらに、所望の結晶多形を含んでいない単結晶でも、種結晶として使用可能である。

【0019】

【実施例】

(実施例1) 以下に、本発明の実施例を述べる。図4は、本発明の製造装置であり、種結晶を用いた昇華再結晶法によって単結晶炭化珪素を成長させる装置の一例で

ある。まず、この単結晶成長装置について簡単に説明する。結晶成長は、種結晶として用いた炭化珪素単結晶1の上に、原料である炭化珪素粉末2を昇華再結晶させることにより行われる。種結晶の炭化珪素結晶1は、黒鉛製坩堝3の蓋4の内面に取り付けられる。原料の炭化珪素粉末2は、黒鉛製坩堝3の内部に充填されている。このような黒鉛製坩堝3は、二重石英管5の内部に、黒鉛の支持棒6により設置される。黒鉛製坩堝3の周囲には、熱シールドのための黒鉛製フェルト7が設置されている。二重石英管5は、真空排気装置13により高真空排気(10^{-5} Torr以下)することができ、かつ内部雰囲気をArガス等により圧力制御することができる。また、二重石英管5の外周には、ワークコイル8が設置されており、高周波電流を流すことにより黒鉛製坩堝3を加熱し、原料及び種結晶を所望の温度に加熱することができる。坩堝温度の計測は、坩堝上部及び下部を覆うフェルトの中央部に直径2~4mmの光路を設け坩堝上部及び下部からの光を取りだし、二色温度計を用いて行う。坩堝下部の温度を原料温度、坩堝上部の温度を種温度とする。

【0020】次に、この結晶成長装置を用いた炭化珪素単結晶の製造について実施例を説明する。まず、種結晶として、6H型の[0001]炭化珪素単結晶ウエハを用意した。次に、この炭化珪素種結晶基板1を黒鉛製坩堝3の蓋4の内面に取り付けた。この際、(000-1)炭素面が成長面となるように種結晶を取り付けた。また、黒鉛製坩堝3の内部には、炭化珪素粉末原料2を充填した。次いで、原料を充填した黒鉛製坩堝3を、種結晶を取り付けた蓋4で閉じ、黒鉛製フェルト7で被覆した後、黒鉛製支持棒6の上に乗せ、二重石英管5の内部に設置した。そして、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し原料温度を摂氏2000度まで上げた。その後、雰囲気ガスとしてArガスを流入させ、石英管内圧力を約600Torrに保ちながら、原料温度を目標温度である摂氏2380度まで上昇させた。成長圧力である15Torrには約30分かけて減圧し、まず窒素濃度が 8×10^{17} atoms/cm³以下のバッファー結晶を3時間成長した。その後、成長を止めずにArガスに窒素ガスを7%混入し、さらに続けて15時間、本体となる炭化珪素単結晶を成長した。この際の成長速度は約0.9mm毎時であった。

【0021】こうして得られた炭化珪素単結晶インゴット中の結晶多形の変化を評価する目的で、成長した単結晶インゴットを成長初期(0mm~3mm)、中期(3mm~10mm)、後期(10mm~16mm)に分けて切断した。それぞれの成長段階に相当する部位の結晶を目視及び顕微鏡で観察したところ、成長初期、中期、後期全ての部位で单一多形の6H型になっていることを確認した。その後、窒素濃度と導電型を調べるために、各部位から[0001]ウエハを切出し、研磨後、二次イオン質量分析とホール測定を行った。二次イオン質量分析とホール測定により、成

長初期の部位が n 型で窒素を $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下含有していること（窒素濃度 $6.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ ）を確認し、さらに成長中期、後期の部位が n 型で $8.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の窒素原子を含んでいることを確認した。

【0022】（実施例2）実施例1と同じ手順により6H型の{0001}ウエハを種結晶として、(000-1)炭素面が成長面となるように坩堝蓋4に取付け、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し原料温度を摂氏2000度まで上げた。その後、雰囲気ガスとしてArガスに窒素ガスを7%混合したガスを流入させ、石英管内圧力を約600Torrに保ちながら、原料温度を目標温度である摂氏2360度まで上昇させた。成長圧力である20Torrには約30分かけて減圧し、まず窒素を $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上含有したバッファー結晶を3時間成長した。その後、成長を止めずに窒素ガスの混合を停止し、Arガスのみの雰囲気中で本体となる故意に不純物を添加しない炭化珪素単結晶をさらに15時間成長した。この際の成長速度は約0.8mm毎時であった。こうして得られた炭化珪素単結晶インゴット中の結晶多形の変化を評価する目的で、成長した単結晶インゴットを、成長初期（0mm～2mm）、中期（2mm～8mm）、後期（8mm～14mm）に分けて切断した。それぞれの成長段階に相当する部位の結晶を目視及び顕微鏡で観察したところ、成長初期、中期、後期に相当する部位で单一多形の4H型になっていることを確認した。成長初期に相当する部位は、非常に初期の段階で4H型と6H型の混在が見られたが、成長開始後1mm程度成長したところでは、单一多形の4H型になっていることがわかった。その後、不純物濃度と導電型を調べるために、各部位から{0001}ウエハを切り出し、研磨後、二次イオン質量分析とホール測定を行った。二次イオン質量分析とホール測定により、成長初期の部位が n 型で $8.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の窒素原子を含んでいることを確認し、さらに成長中期、後期の部位が n 型で窒素を $5.9 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、ホウ素を $1.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、アルミニウムを $2.8 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 含有していることを確認した。

【0023】（実施例3）実施例1と同じ手順により4H型の{0001}ウエハを種結晶として坩堝蓋4に取付け、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し原料温度を摂氏2000度まで上げた。その後、雰囲気ガスとしてArガスに窒素ガスを7%混合したガスを流入させ、石英管内圧力を約600Torrに保ちながら、原料温度を目標温度である摂氏2380度まで上昇させた。成長圧力である10Torrには約30分かけて減圧し、窒素を $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上添加したバッファー結晶を3時間成長した。その後、一旦成長を中止し、坩堝を冷却後、原料の入れ替えを行った。今度は、原料として炭化珪素粉末中に Al_2O_3 を1重量%含有させたものを坩堝3に充填し、坩堝蓋4には先程作製したバッファー層が種結晶の上に付いているものを取り付けた。 Al_2O_3 は、市販の

粒状のものを粉碎し数十ミクロン程度の粗さの粉にしてから原料に均一に混合した。その後、再度、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し原料温度を摂氏2000度まで上げた。温度上昇後、雰囲気ガスとしてArガスを流入させ、石英管内圧力を約600Torrに保ちながら、原料温度を目標温度である摂氏2380度まで上昇させた。成長圧力である10Torrには約30分かけて減圧し、アルミニウムを添加した炭化珪素単結晶を15時間成長した。この際の成長速度は約1.0mm毎時であった。

- 10 【0024】こうして得られた炭化珪素単結晶インゴット中の結晶多形の変化を評価する目的で、成長した単結晶インゴットを、成長初期（0mm～3mm）、中期（3mm～12mm）、後期（12mm～18mm）に分けて切断した。それぞれの成長段階に相当する部位の結晶を目視及び顕微鏡で観察したところ、成長初期、中期、後期全ての部位で单一多形の4H型になっていることを確認した。その後、不純物濃度と導電型を調べるために、各部位から{0001}ウエハを切り出し、研磨後、二次イオン質量分析とホール測定を行った。二次イオン質量分析とホール測定により、成長初期の部位が n 型で窒素原子を $8.3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 含有していることを確認し（ホウ素濃度、アルミニウム濃度は、それぞれ $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度、 $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 程度）、さらに成長中期、後期の部位が p 型で $2.5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ のアルミニウム原子を均一に含有していることを確認した（窒素濃度、ホウ素濃度は、それぞれ $6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度、 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度であった）。

【0025】

- 【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、種結晶を用いた昇華再結晶法により、6H型及び4H型の結晶多形の炭化珪素単結晶を、不純物種、導電型、キャリア濃度等のデバイス作製上重要な特性に制限を受けることなく、作り分けることが可能である。このような炭化珪素単結晶を成長用基板として用い、気相エピタキシャル成長法により、この基板上に炭化珪素単結晶薄膜を成長させれば、光学的特性の優れた青色発光素子、電気的特性の優れた高耐圧電子デバイスを製作することができる。

【図面の簡単な説明】

- 40 【図1】種結晶を用いた昇華再結晶法の原理を説明する図である。
- 【図2】本発明による炭化珪素単結晶インゴットの模式図である。

- 【図3】種結晶を用いた昇華再結晶法による炭化珪素単結晶成長における2つの結晶成長様式：(a)核発生成長様式、(b)ステップフロー成長様式の様子を模式的に示した図である。

- 【図4】本発明の製造方法に用いられる単結晶成長装置の一例を示す構成図である。

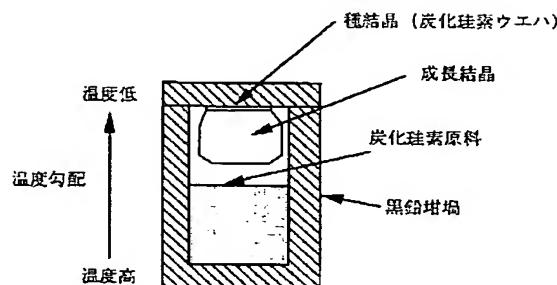
- 50 【符号の説明】

9

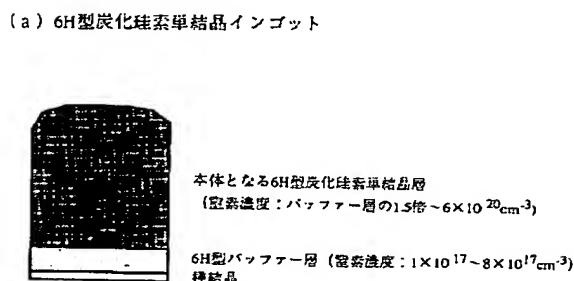
- 1 種結晶（炭化珪素単結晶）
- 2 炭化珪素粉末原料
- 3 黒鉛製坩堝
- 4 黒鉛製坩堝蓋
- 5 二重石英管
- 6 支持棒
- 7 黒鉛製フェルト

- 8 ワークコイル
- 9 Arガス配管
- 10 Arガス用マスフローコントローラ
- 11 窒素ガス配管
- 12 窒素ガス用マスフローコントローラ
- 13 真空排気装置

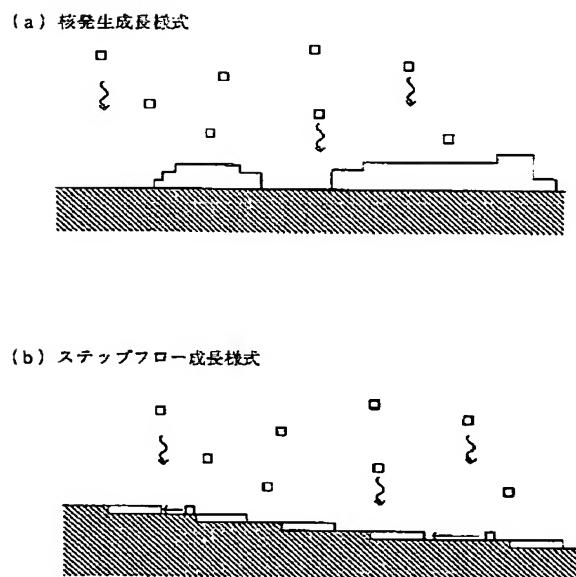
【図1】



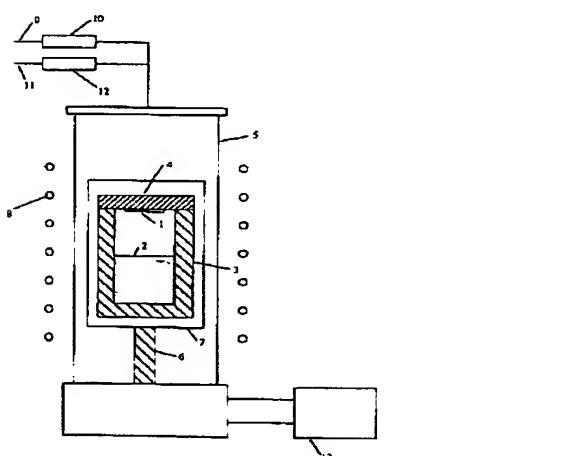
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 矢代 弘克
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 金谷 正敏
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社技術開発本部内